

⑬ Int. Cl.⁵C 04 B 41/63
41/65

識別記号

庁内整理番号

7202-4G
7202-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 コンクリート保護材料、コンクリートの表面処理法および表面処理されたコンクリート

⑯ 特 願 平2-124538

⑰ 出 願 平2(1990)5月15日

⑱ 発 明 者 鈴木 康 弘 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内
⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

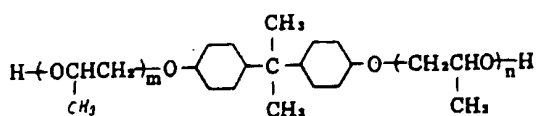
明 細 書

1. 発明の名称

コンクリート保護材料、コンクリートの表面処理法および表面処理されたコンクリート

2. 特許請求の範囲

1.(A) 不飽和二塩基酸及び／又はその酸無水物と一般式



〔式中m及びnはm+nが平均で2.2～4.0となる整数である〕で表わされる水素添加ビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体とを反応させて得られる不飽和ポリエステル及び分子中に重合性二重結合を有するエチレン性不飽和単量体を含む組成物60～80重量部ならびに、

(B) ガラスフレーク20～40重量部を、

これら2成分の総量が100重量部となるように含んでなる硬化可能なコンクリート保護材料。

2. 請求項1記載のコンクリート保護材料をコ

ンクリートの表面に塗布又は施工し、硬化することを特徴とするコンクリートの表面処理方法。

3. 請求項1記載のコンクリート保護材料で表面処理されたコンクリート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、コンクリート表面に塗布又は施工されるコンクリート保護材料、これを用いたコンクリートの表面処理法及び表面処理されたコンクリートに関する。

(従来の技術)

土木、建築分野において、コンクリート構造物の劣化を防止するため、表面に塗料の吹付けや樹脂をライニングをする方法は広く知られている。

しかし、塗料を用いた場合一般的に分子量が低く溶剤が塗膜内に残る場合があり、そのため、耐アルカリ性、耐水性などの耐久性が低下する欠点があつた。

この欠点に対処するため、水素添加ビスフェノールAなどの多価アルコール成分を用いて得た不

飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂などが用いられる。

これらの樹脂の場合には、前記の欠点は解決されるが、施工時の硬化収縮による内部応力の発生及び施工後気温の変化などの熱衝撃によるひび割れ、はがれ等が発生したり、水添加ビスフェノールAを用いた不飽和ポリエステル樹脂以外は、硬化物の着色が激しくなったり、耐候性による変色及びチョーキングの発生が起こる欠点がある。

この施工時の硬化収縮による内部応力の発生及び施工後気温の変化などの熱衝撃によるひび割れ、はがれ等の発生を防止する方法としては、樹脂の反応性を低下させたり、酸-グリコール成分の一部を変更して軟質化を図つて、樹脂硬化物の伸びを大きくすることが行なわれているが、この場合には、耐アルカリ性及び耐水性の低下が起こり、その解決が強く望まれている。

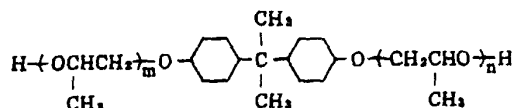
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、前記の従来技術の欠点を解消して、施工時の硬化収縮による内部応力及び施工後の気

温の変化などの熱衝撃による塗膜のひび割れ、はがれ等の発生を防止し、かつ得られた塗膜の耐候性、耐アルカリ性などの耐久性に優れたコンクリート保護材料、これを用いたコンクリートの表面処理法及びこの保護材料で表面処理されたコンクリートを提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(A)不飽和二塩基酸及び/又はその酸無水物と一般式



(式中m及びnはm+nが平均で2.2~4.0となる整数である)で表わされる水素添加ビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体とを反応させて得られる不飽和ポリエステル及び分子中に重合性二重結合を有するエチレン性不飽和単量体を含む組成物60~80重量部ならびに、

(B) ガラスフレーク20~40重量部を、

これら2成分の総量が100重量部となるよう

に含んでなる硬化可能なコンクリート保護材料、このコンクリート保護材料をコンクリートの表面に塗布又は施工し、硬化するコンクリートの表面処理方法、ならびにこのコンクリート保護材料で表面処理されたコンクリートに関する。

本発明に用いられる不飽和二塩基酸及び/又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸などが用いられる。これらは2種以上を併用してもよい。さらに必要に応じて飽和二塩基酸及び/又はその酸無水物を用いることもでき、これらの化合物としては、例えばフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、コハク酸、アセライン酸、アジピン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ロジン-無水マレイン酸付加物、クロレンジイック酸、無水クロレンジイック酸、テトラクロロフタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromoフタル酸、テトラ

ブromo無水フタル酸などが用いられる。

不飽和二塩基酸及び/又はその酸無水物の量は、酸成分の70モル%以上とすることが、反応性、成形品の耐熱水性、耐熱性などの点から好ましい。

本発明においては多価アルコール成分として、前記一般式で表わされる水素添加ビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体が用いられる。この水素添加ビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体は、水素添加ビスフェノールA 1モルに対するプロピレンオキシドの付加量が平均で2.2モル~4.0モルのものである。

このプロピレンオキシドの付加量が2.2モル未満では、施工時の硬化収縮による内部応力及び施工後の気温の変化などの熱衝撃によるひび割れ、はがれ等が発生し、4.0モルを超えると、耐薬品性の低下が著しく低下する。

本発明においては、前記多価アルコール成分に、必要に応じて他の多価アルコール成分、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,

3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、イソペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジシクロペンタジエン、ペンタエリトリットなどを用いることもできる。

水素添加ビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体の量は、多価アルコール成分の50モル%以上とすることが耐アルカリ性、耐水性などの点から好ましい。

本発明に用いられる不飽和ポリエステルは、前記酸成分とアルコール成分との割合は、全カルボキシル基数/全ヒドロキシ基数で1.0/1.0~1.3の範囲が好ましい。

本発明に用いられる不飽和ポリエステルは、前記酸成分と前記多価アルコール成分とを縮合反応させることにより得られ、この反応は両成分が反応する際に生ずる水を系外へ脱離させることによ

て例えばナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等の金属石けん類、ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、アセチルアセトン等のβ-ジケトン類、ジメチルアニリン、N-エチル-メタトルイジン、トリエタノールアミン等のアミン類などの硬化促進剤と組合わせて用いることもできる。

コンクリート保護材料には必要に応じてヒドロキノン等の重合禁止剤などの添加剤を添加することができる。

また、ライニング層を着色する場合には、市販の有機若しくは無機の染料または顔料、パラフィンワックス等の空乾性付与剤、揺変性付与剤などを使用することもできる。

本発明において、コンクリートとは、コンクリート、セメントモルタル等を含む材料を意味する。

本発明になるコンクリート保護材料を用いた表面処理法には、特に制限なく、この材料をコンクリート、セメントモルタル等の表面に塗布又は施工すればよく、必要により加熱してもよい。

り進行する。

このようにして得られる不飽和ポリエステルと共に用いられる分子中に重合性二重結合を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルなどが挙げられる。

また、ガラスフレークとしては、種類、粒径、処理剤等の制約はないが、ガラスフレークの使用量が20重量部未満では、コンクリート保護材料がタレて均一な造膜性が得られず、40重量部以上では、硬化物が脆く強靱な保護層が得られない。

コンクリート保護材料の硬化剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過安息香酸t-ブチル、t-ブチルペルオクトエート等の過酸、ヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジクミルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド等の過酸化物、クメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシドなどの各種の有機過酸化物などが用いられる。さらに、これらの硬化剤は、必要に応じて

コンクリート保護材料の塗布又は施工の温度は、通常0℃~40℃であり、夏、冬の気温差によつて反応促進剤や重合禁止剤の添加量によりポットライフを調整することが好ましい。

(実施例)

次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、部とあるのは重量部を示す。

実施例1

フマル酸10モル及び上記の一般式で表わされる水素添加ビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体(ビスオールH-3PN 東邦千葉社製 商品名 m+nの平均値は3)11モルを攪拌機、コンデンサ、温度計及び不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み、窒素ガスを通しながら210℃で常法により15時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。該不飽和ポリエステル70部にスチレンモノマー30部を添加し、さらにこの総量に対してヒドロキノン50ppmを

加えた組成物70部とガラスフレーク(商品名RCF-140, 日本ガラス繊維㈱社製)30部を混練してコンクリート保護材料(1)とした。

実施例2

フマル酸7モル, イソフタル酸3モルおよび水添加ビスフェノールAプロピレンオキサイド誘導体(ビスオールH-3PN, 東邦千葉社製商品名, $m+n$ の平均値は3)11モルを, 攪拌機, コンデンサ, 温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み, 窒素ガスを通しながら210℃で常法により30時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。

この不飽和ポリエステル70部にステレンモノマ30部を添加し, さらにこの総量に対してヒドロキノン50ppmを加えた組成物70部とガラスフレーク(商品名RCF-140, 日本ガラス繊維㈱社製)30部を混練してコンクリート保護材料(2)とした。

実施例3

フマル酸7モル, イソフタル酸3モル, 水添

この不飽和ポリエステル70部にステレンモノマ30部を添加し, さらにこの総量に対してヒドロキノン50ppmを加えた組成物70部とガラスフレーク(商品名RCF-140, 日本ガラス繊維㈱社製)30部を混練してコンクリート保護材料(4)とした。

比較例2

フマル酸7モル, イソフタル酸3モルおよび水添加ビスフェノールA11モルを, 攪拌機, コンデンサ, 温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み, 窒素ガスを通しながら210℃で常法により15時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。

この不飽和ポリエステル70部にステレンモノマ30部を添加し, さらにこの総量に対してヒドロキノン50ppmを加えた組成物70部とガラスフレーク(商品名RCF-140, 日本ガラス繊維㈱社製)30部を混練してコンクリート保護材料(5)とした。

比較例3

加ビスフェノールAプロピレンオキサイド誘導体(ビスオールH-3PN, 東邦千葉社製商品名, $m+n$ の平均値は3)7モルおよびネオペンテルグリコール4モルを, 攪拌機, コンデンサ, 温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み窒素ガスを通しながら210℃で常法により30時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。この不飽和ポリエステル70部にステレンモノマ30部を添加し, さらにこの総量に対してヒドロキノン50ppmを加えた組成物70部とガラスフレーク(商品名RCF-140, 日本ガラス繊維㈱社製)30部を混練してコンクリート保護材料(3)とした。

比較例1

フマル酸10モルと水添加ビスフェノールA(商品名リカビノールHB 新日本理化学社製)11モルを, 攪拌機, コンデンサ, 温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み, 窒素ガスを通しながら210℃で常法により15時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。

フマル酸7モル, イソフタル酸3モル, 水添加ビスフェノールA7モルおよびネオペンテルグリコール4モルを, 攪拌機, コンデンサ, 温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み, 窒素ガスを通しながら210℃で常法により30時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。

この不飽和ポリエステル70部にステレンモノマ30部を添加し, さらにこの総量に対してヒドロキノン50ppmを加えた組成物70部とガラスフレーク(商品名RCF-140, 日本ガラス繊維㈱社製)30部を混練してコンクリート保護材料(6)とした。

比較例4

無水マレイン酸7モル, アジピン酸3モルおよび水添加ビスフェノールA11モルを, 攪拌機, コンデンサ, 温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み, 窒素ガスを通しながら210℃で常法により30時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。

この不飽和ポリエステル70部にスチレンモノマ30部を添加し、さらにこの総量に対してハイドロキノン50 ppmを加えた組成物70部とガラスフレーク（商品名RCF-140、日本ガラス繊維㈱製）30部を混練してコンクリート保護材料(7)とした。

比較例5

フマル酸10モルおよび一般式で表わされるビスフェノールAプロピレンオキシド誘導体（ビスオール3PN、東邦千葉社製商品名、m+nの平均値は3）11モルを、攪拌機、コンデンサ、温度計および不活性ガス導入口を有する四ツ口フラスコに仕込み、窒素ガスを通しながら210℃で常法により15時間反応させて不飽和ポリエステルを得た。

この不飽和ポリエステル70部にスチレンモノマ30部を添加し、さらにこの総量に対してハイドロキノン50 ppm及びジメチルアニリン0.01部を加えた組成物70部とガラスフレーク（商品名RCF-140、日本ガラス繊維㈱製）30

部を混練してコンクリート保護材料(8)とした。

〔試験例〕

次に、得られたコンクリート保護材料(1)～(8)100部にナフテン酸コバルト（コバルト含有量6重量％）0.5部、硬化剤（メチルエチルケトンパーオキシド55重量％溶液）1.0部を添加混合した。これらをJIS A-6909（薄付け仕上塗料）の5.2（試験用）基板に金ゴテを用いて厚さ2mmに塗り付け25℃で7日放置した。これらの供試体をJIS A-6909の5.8（付着強さ試験）、5.9（温冷繰り返し試験）、5.13（耐アルカリ性試験）、5.14（耐候性試験）の試験方法に準じ、付着強さ、耐ひび割れ及び耐はがれ性、耐アルカリ性及び耐候性の試験を行なった。なお、耐候性は、変色（色差4Eで評価）、ひび割れ、はがれ及びチョーキングの4項目について評価した。

変色は、JIS Z 8730（スガ試験機㈱製カラーコンピュータ、型式SM-3使用）に準じ耐候性試験前と試験後のコンクリート保護材料表

面の色の差で評価し、チョーキングは、耐候性試験の劣化によるチョーキング（コンクリート保護材料の表面がチョークのような外観になること）の発生の有無を目視により判定した。ひび割れ、はがれは肉眼によつてその有無を観察した。その検討結果を第1表に示す。

第 1 表

| | 実測例 1 | 実測例 2 | 実測例 3 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 耐アルカリ性 | 耐候性 | 付着強さ (kgf/cm ²) |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|-----|--------------------------------|
| | | | | | | | | | | | |
| 変色(4E) | 3.0 | 3.5 | 3.2 | 2.8 | 3.3 | 3.0 | 3.4 | 6.5 | 無 | 無 | 有 |
| ひび割れ | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| はがれ | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| チョーキング | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| 耐アルカリ性 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| 耐候性 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| 付着強さ | 23.2 | 21.3 | 20.5 | 18.1 | 20.8 | 21.2 | 20.6 | 21.3 | 無 | 無 | 有 |
| 温冷繰り返し試験 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| 耐アルカリ性 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| 耐はがれ | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |
| 耐ひび割れ | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 無 | 有 |

(発明の効果)

本発明のコンクリート保護材料は、施工時の硬化収縮による内部応力及び施工後の気温の変化などの熱衝 による塗膜のひび割れ、はがれ等の発生を防止し、かつ耐候性、耐アルカリ性などの耐久性に優れた塗膜を生成するため、コンクリート構造や各種コンクリート成形材料の保護材料として有用であり、これを用いてコンクリートの表面処理を行なうことによつて、好ましい性質を有する表面処理されたコンクリートを得ることが出来る。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

